

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-62324

⑮ Int. Cl.³
B 01 D 39/20

識別記号

庁内整理番号
8314-4D

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月9日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ ろ過材及びその製造方法

1号東京電気化学工業株式会社
内

⑰ 特 願 昭57-171191

⑱ 発 明 者 若林章一

⑲ 出 願 昭57(1982)9月30日

東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内

⑲ 発 明 者 神谷貴志
東京都中央区日本橋一丁目13番
1号東京電気化学工業株式会社
内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番
1号

㉑ 発 明 者 高田進
東京都中央区日本橋一丁目13番

㉒ 代 理 人 弁理士 阿形明

明 細 書

1. 発明の名称 ろ過材及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 多孔質セラミックス層の表面に、5～1000 Åの孔径を有する多孔質ガラス層を0.1～100 μの厚さに積層して成るろ過材。
- 2 多孔質セラミックスの表面にシリコンアルコキシドを加水分解して得られる多孔質ゲルを塗布し、600～800℃の温度で加熱処理することを特徴とするろ過材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、逆浸透用、限外ろ過用として好適な新規ろ過材及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は多孔質セラミックス層の表面に、多孔質ガラス層を積層した構造をもち、各種流体の分離に好適なろ過材及びそれを効率よく製造するための方法に関するものである。

これまで、逆浸透用や限外ろ過用のろ過材としては、炭焼板のような無機ろ過材、酢酸セルローズ、ポリアクリロニトリル、ポリベンズイミダゾール、ポリアミドのような有機ろ過材が知られている。しかしながら、無機ろ過材は、オングストロームオーダーの微細孔をもつものを薄膜状に形成させることが困難なため、その用途が制限されるのを免れないし、また、有機ろ過材は耐熱性、耐久性が劣る上に、微生物が付着しやすく、これを除去するのに多大の労力を必要とするなどの欠点を有している。

他方、孔径1～10 μ程度の多孔質セラミックスの板体又は管体の表面に、 $ZrCl_4$ 、 $ZrOCl_2$ 、 $ThCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $PbOHC1_2$ 、 UO_2OHC1 、 $AlCl_3$ のような無機化合物や、フミン酸、ポリビニルピリジン、ポリグルタミン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリステレンスルホン酸のような有機高分子化合物のコロイド状膜を施した、いわゆるダイナミック膜が、かん水の炭水化用、工業廃水の浄化用のろ過材として好適であることが

知られている。しかしながら、このダイナミック膜は、水溶液中で膜を形成するため気体の分離には使用できないし、またpH安定範囲が4~10であるため、強酸性、強アルカリ性条件下では使用できないという欠点があり、必ずしも満足しうる過材とはいえない。

本発明者は、このような従来のろ過材がもつ欠点を克服し、どのようなpH範囲、温度範囲においても安定に使用することができ、しかも優れたろ過性能をもつろ過材を開発するために鋭意研究を重ねた結果、多孔質セラミックス層の表面に特定の孔径及び厚さをもつ多孔質ガラス層を形成させたものにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至つた。

すなわち、本発明は、多孔質セラミックス層の表面に、5~1000 Åの孔径を任意に制御できる多孔質ガラス層を0.1~100 μm内の任意厚さに積層して成るろ過材を提供するものである。

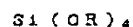
本発明のろ過材において支持体として用いられ

5~1000 Åの範囲にあることが重要であつて、これが5 Å未満であると透過圧が著しく高くなり円滑なる過が行われず、またこれが1000 Åよりも大きくなると、流体間の分離が不可能になる。

他方、この多孔質ガラス層の厚さは、0.1~100 μmの範囲内にあることが必要であり、これが0.1 μm未満では逆浸透や限外ろ過の性能が著しく低下するし、またこれが100 μmを超えると、透過圧が上昇し、実用に供し得なくなる。

本発明のろ過材を製造するには、先ず、例えばシリコンアルコキシドに増粘剤、水、アルコール、酸の混合物を加えて水溶液を調製する。この際、混合物を加える時間を適当に選択することが必要であり、そのようにしなければガラス膜は形成されない。このようにして得た水溶液に、所定の多孔質セラミックスを浸せきするか、あるいはその表面に0.2~200 μmの厚さに塗布し、室温で乾燥させたのち、400~900℃に加熱し、脱水縮合反応で生じた水が除かれるまでこの温度に保持する。

る多孔質セラミックスは、従来のダイナミック膜の支持体として用いられている多孔質セラミックスの中から任意に選ぶことができる。このようなものとしては、例えばアルミナ、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、シリカなどを主成分とする焼結体を挙げることができる。通常、この支持体は、孔径0.2~0.5 μmの表面積を0.1 μm以下に制御したものを、1~10 mmの厚さの板状又は管状として使用される。本発明のろ過材は、上記の支持体表面に、5~1000 Åの孔径を有する多孔質ガラス層を0.1~100 μmの厚さに積層した構造を有している。この多孔質ガラス層は、例えば一般式



(式中のRのうち少なくとも1個はアルキル基で残りは水素原子である)

で示されるシリコンアルコキシドを酸により加水分解して生成する多孔質ゲルを加熱処理することによつて得られる。この多孔質ガラス層の孔径は

この際の加熱温度は、ゲルの細孔が大きい場合には高くしてもよいが、小さい場合にはあまり高くすると無孔化するので注意しなければならない。

このようにして、多孔質セラミックス層の表面に緊密に結合したシリカガラスから成る多孔質ガラス層を形成させることができる。

この多孔質ガラス層としては、シリカガラスの外、これにアルミナ又はチタニアを加えたものも用いることができる。

本発明のろ過材は、板状、管状、筒状等任意の形状に作ることができ、しかも多孔質セラミックス層と多孔質ガラス層は化学的に強固に結合しているため、長期間にわたつて使用しても、これが剥離するおそれはない。また、これは無機物質のみで構成されているため、耐圧性、耐熱性、耐薬品性、機械的強度が優れ、各種流体の分離用特に逆浸透用、限外ろ過用として好適である。さらに、このものは、ダイナミック膜と異なり、気体の分離にも利用することができ、また汚染した場合にも容易に洗浄しうるという利点がある。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

シリコンテトラエトキシド100gに塩酸1g、水95g、エタノール150gに増粘剤を添加した混合液を、よくかきまぜながら徐々に加えて、約60分間反応させる。このようにして多孔質セラミックスに塗布する溶液を調製した。

塗布する多孔質セラミックスは、孔内への溶液の吸収を防ぐために表面を特殊加工して孔径を0.01μ以下としたものを使つた。

前記の多孔質セラミックス(直径5mmの円筒状)の表面を、前記のようにして調製した溶液に浸せきして約3μの厚みに塗布し、室温で10分間乾燥したのち、500℃で20分間加熱する。

このようにして、多孔質セラミックスの上に50Å前後の孔径をもつ多孔質シリカガラスの厚さ約1μの層が強固に結合したろ過材を製造することができた。

なお、混合溶液の各種液の調製量、又は加熱温

度と時間を変えることによつて孔径の異なつた多孔質シリカガラスの膜が得られた。

また、多孔質シリカガラスの膜の厚さは、多孔質セラミックスを溶液に2回以上浸せきしてコーティングするか、溶液に加える増粘剤の量を増すこととで自由に制御できた。

特許出願人 東京電気化学工業株式会社

代理人 阿 形 明

手続補正書

昭和57年12月16日

特許庁長官 岩 形 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和57年特許願第171191号

2. 発明の名称

ろ過材及びその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(306) 東京電気化学工業株式会社

代 理 人 代表者 桑 野 温 次 郎

4. 代理人

〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土庫ビル5階

(7182) 弁護士 阿 形 明

電話 (571) 9-2000

5. 補正命令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の付録 明細書の特許請求の範囲の欄

特許請求の範囲

- 1 多孔質セラミックス層の表面に、5~1000Åの孔径を有する多孔質ガラス層を0.1~100μの厚さに積層して成るろ過材。
- 2 多孔質セラミックスの表面にシリコンアルコキシドを加水分解して得られる多孔質ゲルを塗布し、400~800℃の温度で加熱処理することを特徴とするろ過材の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY